



El tercer principi de la termodinàmica: 1906–2006

David Jou*

Introducció

La termodinàmica està regida per quatre grans principis. L'ordenació lògica amb què els enunciem i l'ordre en què foren trobats tenen poc a veure. El 1824, Carnot obtingué el teorema sobre el rendiment màxim de les màquines tèrmiques entre dues fonts de calor donades, que és, històricament, el primer enunciat del segon principi. Però Carnot treballà en el marc de la teoria del calòric i no considerà el seu resultat com un nou principi de la física. Entre 1840 i 1850, una sèrie de treballs, especialment de Mayer i de Joule, demostraren que la teoria del calòric era incorrecta i establiren la conservació de l'energia, que és el que anomenem *primer principi de la termodinàmica*. Ara bé, aquest principi, que elimina el calòric, sembla posar en qüestió el resultat de Carnot, que havia estat emprat per W. Thomson (posteriorment Lord Kelvin) el 1848 i 1849 per fonamentar una escala absoluta de temperatures i per determinar la variació de la temperatura de fusió del gel sotmès a pressió. En assabentar-se del primer principi —Kelvin el va conèixer a Oxford, directament de Joule, en la trobada de la British Society for the Advancement of Science a començament de l'estiu de 1849—, tant Kelvin com Clausius van veure la necessitat d'establir un segon principi des del qual fos possible recuperar el resultat de Carnot sense passar per la teoria del calòric. Clausius, el desembre de 1850, i Kelvin, el gener de 1851, formularen el segon principi (Carnot, Clausius, Kelvin, 1999). Tenim així els dos grans principis de la termodinàmica, que estableixen, respectivament, la conservació de l'energia i la seva degradació. El segon principi fou reformulat el 1865 per Clausius en termes de l'entropia, com a llei de l'augment d'aquesta magnitud en sistemes aïllats.

El tercer principi, formulat per Nernst el 1906, és l'objecte d'aquest article. El primer principi permet definir calor i energia interna; el segon defineix l'entropia. Però per definir el concepte de temperatura cal un altre principi, l'anomenat *principi zero*. Enunciat cap a 1935 per Fowler, aquest principi formalitza i posa en

relleu una idea que havia estat emprada fins llavors de manera intuïtiva: la transitivitat de l'equilibri tèrmic, que permet dividir l'espai d'estats del sistema en classes d'equivalència caracteritzades per un paràmetre anomenat *temperatura empírica*. L'ordre en què enunciem els principis és el que segueixen en una exposició lògica, i té poc a veure amb l'ordre històric. Amb els principis zero, primer i segon podem establir pràcticament tota la termodinàmica. El tercer principi no introdueix cap magnitud nova, sinó que concreta el comportament de l'entropia —i de moltes altres magnituds físiques— en les proximitats del zero absolut.

En aquest article explicarem l'origen i l'evolució d'aquest principi, que sorgí d'un problema termoquímic i tingué un paper important en l'etapa inicial de la física quàntica, i n'examinarem diferents enunciats.

Nernst i la formulació del «teorema de la calor»

La termodinàmica havia començat com a estudi de les màquines tèrmiques i de les propietats macroscòpiques dels gasos i els vapors i aviat fou aplicada també a sòlids, líquids i mesclades. Dues de les grans victòries de la termodinàmica en el darrer quart del segle XIX foren la seva aplicació a la radiació electromagnètica en equilibri —per Boltzmann, el 1884— i a les reaccions químiques —per Gibbs, el 1876. Aquestes dues aplicacions van tenir un paper considerable, a començament del segle XX, en el naixement de la mecànica quàntica: l'estudi de Planck de la radiació del cos negre dugué, el 1900, a la hipòtesi quàntica; l'anàlisi experimental de Nernst del comportament tèrmic de les reaccions químiques dugué a la formulació del tercer principi.

Vegem els orígens de la formulació del tercer principi. Les qüestions que es proposa contestar la termodinàmica química són les condicions que caracteritzen l'equilibri químic, les que permeten saber si un canvi químic serà espontani o no, i les relacions entre les calors de reacció de les diverses reaccions. La tercera qüestió està directament relacionada amb el primer principi de la termodinàmica i les altres dues, amb el segon principi.

No fou fàcil arribar a la formulació del segon principi per a reaccions químiques. Tot i que els treballs origi-

*David Jou (Sitges, 1953) és doctor en Física per la Universitat Autònoma de Barcelona (1978) i actualment és catedràtic de Matèria Condensada al Departament de Física de la Universitat Autònoma de Barcelona.



Figura 1: Walther Nernst

nals de Gibbs són de 1876, com que van ser publicats en una revista tan desconeguda com els *Annals* de l'Acadèmia de Connecticut, no tingueren ressò fins que foren traduïts a l'alemany per Ostwald, el 1892. Per això, és lògic que molts autors intentessin respondre directament des de la termoquímica, és a dir, des de les calors de reacció, la qüestió de quines reaccions químiques són possibles. Una de les respostes més generals fou la de Berthelot, que afirmà que les reaccions espontànies són les exotèrmiques, és a dir, les que alliberen calor o, en altres paraules, que tenen una calor de reacció negativa. Aquest criteri funciona bastant bé en molts casos, però falla en alguns altres. Gibbs va aclarir la qüestió: el criteri que indica la possibilitat o impossibilitat de les reaccions a temperatura T i pressió p constants és que la variació d'energia lliure associada a la reacció —anomenada també afinitat A — sigui negativa. Ens referim, aquí, a l'energia lliure de Gibbs G , relacionada amb l'energia interna U , l'entropia S i el volum V per a $G = U - TS + pV$. En els casos en què la variació d'entropia és petita, la variació de G és aproximadament igual a la calor de reacció a pressió constant —que ve donada per la variació d'entalpia H , amb $H = U + pV$. Per això, en molts casos el criteri de Berthelot resultava plausible, com a aproximació al criteri general de Gibbs. Amb això, i amb la deducció de les condicions d'equilibri —l'especificació de la constant d'equilibri i de la seva variació amb la pressió i la temperatura— la termodinàmica aconseguia un gran èxit.

És ara que Nernst entra en acció. Vegem-ne algunes dades biogràfiques: Walther Nernst nasqué el 25 de juny

de 1864 a Briesen, a Prússia, i morí el 18 de novembre de 1941 a Muskau, prop de Berlín. Va estudiar a Zuric, Berlín i Graz (amb L. Boltzmann) i a Würzburg, on féu la tesi doctoral amb F. Kohlrausch, sobre el fenomen que és conegut com a *efecte Nernst-Ettingshausen*, que consisteix en el fet que, quan s'aplica a un metall un gradient de temperatura i un camp magnètic perpendiculars entre si, apareix un camp elèctric en la direcció del producte vectorial dels vectors esmentats (1887). Va ser ajudant d'Ostwald a Leipzig, i professor de química física a Göttingen entre 1891 i 1905, i a Berlín des de 1905. El 1889, estudis en electroquímica el van portar a un altre resultat àmpliament conegut: l'equació de Nernst per a la «pressió electrolítica de dissolució» o, en altres paraules, el potencial d'equilibri entre dues dissolucions iòniques de diferent concentració. El 1906, després de moltes recerques de termoquímica, va proposar el «teorema de la calor», origen del tercer principi, que l'impulsà a aprofundir en la mesura sistemàtica de calors específiques de sòlids i líquids a baixes temperatures, temes pels quals va guanyar el premi Nobel de Química de 1920. El 1918 publicà notables estudis sobre reaccions fotoquímiques en cadena. També s'interessà per temes tan diversos com l'estudi de l'estímul nerviós (1899), un model de làmpada que suposava un avantatge respecte de les d'Edison, i que fou patentada el 1884, i un piano electroacústic, patentat el 1930. La seva relació amb indústries químiques i el seu caràcter empenedor i sociable li van valer un poder considerable dintre de l'estructura científica alemanya. Les conseqüències del tercer principi sobre el comportament de la calor específica a baixes temperatures el van posar en contacte amb els físics relacionats amb la quàntica, el desenvolupament de la qual rebrà un impuls considerable de la seva influència.

Durant la seva estada a Göttingen, Nernst féu moltes mesures experimentals de calors de reacció, per tal d'obtenir l'energia interna i l'entropia de les diferents substàncies. Així, observà que en les reaccions entre sòlids o líquids purs les diferències entre l'afinitat A i la calor de reacció q són molt petites, i disminueixen si baixa la temperatura. Dut per la intuïció, va suggerir que per a temperatura nul·la no tan sols hem de tenir $A = q$, sinó que també se satisfà $dA/dT = dq/dT = 0$, cosa que, en principi, ampliaria el domini de temperatures per al qual A i q són molt semblants. Aquest és l'enunciat de 1906 del seu «teorema de la calor» —presentat a l'Acadèmia de Göttingen el 23 de desembre de 1905, en la conferència titulada «Sobre el càlcul d'equilibris químics a partir de mesures tèrmiques». En les seves pròpies paraules, el teorema de la calor diu que «l'afinitat química i la calor de reacció esdevenen idèntiques a baixa temperatura. No —i aquest és el punt essencial— en el sentit que es tallen en el zero, sinó en el sentit que esdevenen pràcticament iguals a certa distància abans

del zero absolut; en altres paraules, les dues corbes esdevenen mútuament tangents en les proximitats del zero absolut». Per relacionar aquest resultat amb l'entropia, podem emprar l'equació de Gibbs-Helmholtz, derivant la qual es troba que $dA/dT = -d\Delta F/dT = \Delta S$. Per tant, el principi de Nernst implicava que les variacions de l'entropia S són nul·les a $T = 0$. En altres paraules, l'entropia a $T = 0$ no depèn ni de la pressió, ni del volum, ni de la composició del sistema; això tenia un al·licient gran per a la química física, ja que permetia establir un origen comú per a l'avaluació de les funcions termodinàmiques de les diverses substàncies. Des de bon començament, Nernst atribuï molta importància a aquest teorema, i encarregà un nombre inusualment elevat de separates de l'article original.

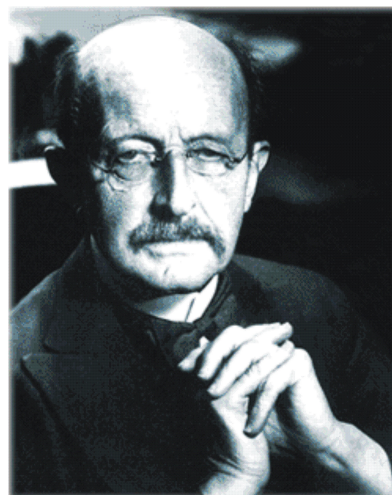


Figura 2: Max Planck

El tercer principi, les calors específiques i la física quàntica

Les recerques relacionades amb el tercer principi van tenir un paper rellevant en el començament de la mecànica quàntica, com ho posem en relleu en aquest apartat (Kuhn, 1982). En efecte, arribat a Berlín, a mitjan 1906, Nernst impulsà mesures de les calors específiques de sòlids i líquids, que el feren veure que aquestes magnituds disminueixen a mesura que ho fa la temperatura, cosa sabuda, però amb menys amplitud, per altres experimentadors —des de 1840 es coneixia l'anomalia de la calor específica del diamant, per exemple. Nernst, des del teorema de la calor i un conjunt de dades experimentals molt més ampli, va situar aquesta anomalia en un context més profund. Buscant bibliografia sobre aquest tema, el 1909, descobrí al volum d'*Annalen der Physik* de 1907 un article d'un jove poc conegut, Albert Einstein, que aplicava la teoria quàntica de Planck a les vibracions dels sòlids i demostrava que la calor específica tendia a zero quan ho fa la temperatura absoluta, d'acord, en grans línies, amb dades experimentals de Weber per al diamant.

La lectura d'aquest article va tenir un impacte fulminant en Nernst, que des de llavors impulsà tant com va poder la carrera d'Einstein, fins a dur-lo a Berlín el 1913. En concret, el març de 1910 anà fins a la Universitat de Zuric, on Einstein era professor ajudant, per parlar amb ell sobre el treball de la calor específica —cosa que donà a Einstein un prestigi considerable, en veure que mereixia l'interès d'un dels professors més influents de Berlín. En aquella conversa, Nernst entengué que la teoria quàntica no era una simple recepta de càlcul, com havia interpretat en la primera lectura, sinó una novetat profunda en la física. Com a conseqüència, al mes de juliol va escriure a Solvay per proposar-li que patrocinés una trobada dels principals físics de l'època sobre aquest tema.

Calors específiques dels sòlids

En efecte, una de les conseqüències del teorema de la calor era que les calors específiques de les substàncies haurien de tendir a zero quan la temperatura absoluta tendeix a zero —en un primer moment, però, Nernst va proposar que les calors específiques tendien a un valor constant diferent de zero. Però això suposava un gran problema, ja que Boltzmann, el 1871, havia demostrat el teorema d'equipartició de l'energia, segons el qual l'energia mitjana de tot grau de llibertat quadràtic era proporcional a la temperatura absoluta, i donat per $RT/2$ per mol, on R és la constant dels gasos ideals. Aplicada aquesta idea als sòlids dielèctrics cristallins tridimensionals se'n seguia que la calor específica molar havia de valer $3R$. Així, és, en efecte, en molts sòlids a temperatura ambient, resultat conegut experimentalment des de 1819, i anomenat *lleï de Dulong i Petit*. Així, semblava que el teorema de la calor entrés en conflicte amb la física estadística —de fet, Lord Kelvin ja havia comentat, el 1901, que un dels dos grans núvols que hi havia sobre la física era que el teorema d'equipartició no expliqués correctament les calors específiques de gasos de molècules diatòmiques.

L'article d'Einstein fou una mena de revelació. La teoria quàntica, emprada per uns pocs autors —Planck, Einstein, ningú més— per descriure la radiació del cos negre, de sobte semblava aplicable a una fenomenologia molt més propera als interessos d'un gran nombre de físics, les calors específiques, i més àmplia, ja que afectava en potència tota mena de vibracions. Alguns autors, interessats en les vibracions dels electrons en els àtoms —en el model de Thompson— intentaren aplicar-hi idees quàntiques, cosa que dugué, el 1913, al model de Bohr de l'àtom d'hidrogen, en quantificar el model de Rutherford. Però per a Nernst resultava especial-

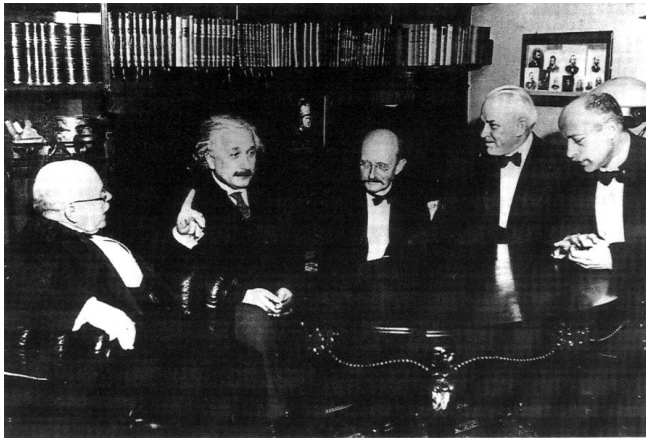


Figura 3: Nernst, Einstein, Planck, Millikan i Laue el 1928

ment atractiva la idea que la quàntica feia compatibles les conseqüències del seu teorema amb la física estadística, convenientment renovada. Planck i Wien, que no havien acceptat la idea einsteniana del fotó —ja que imaginaven una emissió discontinua però una absorció contínua de la llum, cosa incompatible amb el seu caràcter corpuscular—, s'interessaren, en canvi, pel nou resultat d'Einstein.

Nernst, que coneixia Ernest Solvay —magnat de la indústria química Solvay— el convencé de patrocinar una trobada d'una vintena dels científics més prestigiosos del moment —Lorentz, Poincaré, Mme. Curie, Rutherford, Einstein, Planck, Langevin, etc.— a Brussel·les, per tal de discutir sobre la física quàntica. De fet, Planck proposà a Nernst d'ajornar un parell d'anys la celebració del congrés, ja que per ell les idees quàntiques encara no estaven prou madures, però Nernst, més convençut que Planck mateix, insistí a celebrar la trobada. Einstein hi parlà «sobre l'estat actual del problema de les calors específiques», i Nernst, en la sessió inaugural, es referí també al treball d'Einstein en aquest camp. Aquesta reunió, al final d'octubre de 1911, suposà un impuls al prestigi de la física quàntica, que rebé l'interès dels científics més influents.

L'ampli conjunt de mesures fetes a Berlín entre 1906 i 1911 en sòlids i líquids fou sistematitzat per Nernst en un article llarg el 1911. Quedà clar que el model d'Einstein del sòlid —amb una sola freqüència de vibració atòmica— és massa simplista, ja que duu a una anul·lació exponencial de la temperatura, en lloc d'un comportament proporcional a la tercera potència de la temperatura. Aquesta observació fou l'estímul per als treballs de Debye (1912) i Born i Von Kármán (1913), que refinaren el model d'Einstein tenint en compte l'espectre de vibracions dels sòlids —un espectre simplificat en Debye, i proper a l'observat en Born i Von Kármán.

La calor específica dels gasos

Però encara quedaven qüestions obertes. Els models d'Einstein, de Debye, de Born i Von Kármán explicaven l'anul·lació de la calor específica dels sòlids. Què passa, però, amb els gasos? En l'article de 1906, Nernst es referí a les reaccions en sòlids i líquids. Fins al 1914 no inclogué els gasos, referint-se a mesures d'Eucken de la calor específica de l'hidrogen —que es manté en estat gasós fins a temperatures força baixes. La idea d'aplicar el teorema de la calor a gasos —ja amb la interpretació de Planck d'entropia nul·la en el zero absolut, que comentarem posteriorment—, dugué Sackur (1911) i Tetrode (1912) a una expressió per a l'entropia dels gasos monoatòmics, per a l'estudi de l'equilibri químic en fase gasosa. El 1918, Nernst suggerí que el tercer principi es podria aplicar a reaccions d'ionització si es coneix el potencial de dissociació —que es pot calcular de la teoria de Bohr. Saha estudià aquest problema el 1920 i l'aplicà al grau d'ionització dels gasos en les estrelles.

És clar que les contribucions vibracionals a la calor específica poden ser tractades com ho havia fet Einstein, com ho féu Ehrenfest el 1913, però com es pot explicar la reducció de la contribució dels graus de llibertat translacionals? Aquest problema atragué l'atenció d'alguns investigadors, entre els quals Schrödinger. El seu primer article sobre física quàntica fou, precisament, una breu revisió de resultats sobre calors específiques atòmiques i moleculars dels gasos, el 1917; el 1924 publicà una deducció microscòpica de la fórmula de Sackur-Tetrode per a l'entropia i el 1925, un estudi sobre la degeneració dels gasos i el recorregut lliure mitjà, que el dugué a conèixer la proposta de De Broglie, que li havia d'obrir les portes, a la tardor de 1925, de la cèlebre equació per a l'evolució de la funció d'ona. De fet, el problema de la calor específica també es troba en els metalls, ja que la contribució electrònica és molt reduïda mentre que segons el model de Drude dels metalls —un gas d'electrons en una xarxa cristal·lina— i el teorema d'equipartició, hauria de valer $3R/2$.

Per resoldre aquests problemes, calgué l'arribada de les estadístiques quàntiques. El 1924 Bose envià a Einstein un article —rebutjat al *Philosophical Magazine*— sobre una nova estadística per als fotons, que duia de manera natural i expeditiva a la llei de Planck. Einstein traduí l'article a l'alemany i el féu publicar a *Annalen der Physik*. Però Einstein acabava de conèixer la tesi doctoral de De Broglie, segons la qual cada partícula té una ona associada. Així, Einstein generalitzà l'estadística de Bose als gasos ideals —tenint en compte un potencial químic no nul·l— i en deduí que la calor específica s'anul·la en el zero absolut. Així, tal com el 1907 va obtenir l'anul·lació de la calor específica dels sòlids, disset anys després obtingué, també amb física nova —l'estadística de Bose-Einstein— l'anul·lació de la dels gasos.

Però restava encara el problema del gas d'electrons. Per resoldre'l, calgué el principi d'exclusió de Pauli (1925): en un àtom, no hi pot haver més de dos electrons en el mateix estat quàntic, cosa que permet explicar la taula periòdica i l'estabilitat atòmica. Fermi, el mateix 1925, aplicà el principi d'exclusió a una descripció estadística d'un gas d'electrons entorn d'un nucli —per tal de descriure àtoms de molts electrons. Naixia així una nova estadística —la de Fermi-Dirac— que Pauli (1927) aplicà al gas d'electrons en els metalls, i aconseguí explicar per què la seva susceptibilitat paramagnètica és molt més baixa que la de les prediccions de la física clàssica. Sommerfeld (1928) ho aplicà a la calor específica del gas d'electrons, i demostrà que és molt més petita que la predicció del teorema d'equipartició i que tendeix a zero proporcionalment a la temperatura absoluta.

Dos altres enunciats del tercer principi: l'enunciat de Planck, la inaccessibilitat del zero absolut

Com el segon principi de la termodinàmica, el tercer principi té enunciats diversos, però a diferència del que passa amb el segon principi, aquests enunciats no són estrictament equivalents, tot i que són molt propers els uns als altres. Aquí veiem l'enunciat de Planck i de la inaccessibilitat del zero absolut, i les subtileses que s'amaguen en el darrer.

L'enunciat de Planck

Les relacions entre el tercer principi i la física quàntica feren que Planck s'interessés en el comportament de l'entropia a baixa temperatura. Planck era, precisament, qui havia proposat, en la seva tesi doctoral, la relació $S = k \ln W$, on k és la constant de Boltzmann —l'anomenada fórmula de Boltzmann, que figura com a epitafi en la seva tomba a Viena, però que ell mai no va escriure. Així, Planck interpretà la disminució d'entropia com a reducció del nombre de microestats, W , i el dugué a formular amb més radicalitat l'enunciat de Nernst de 1906, tot afirmant en la tercera edició de les seves *Lliçons sobre termodinàmica* (1910) que l'entropia dels cossos condensats químicament purs és no només constant sinó estrictament nul·la en el zero absolut de temperatura. A partir d'aquest moment ja podem parlar de tercer principi de la termodinàmica, més que no pas de teorema de la calor. En efecte, la perspectiva sobre les conseqüències i els fonaments ja són clars, i la seva compatibilitat amb la física estadística ha quedat aclarida, en bona part.

L'enunciat de Planck val per a sòlids i líquids purs; per a mescles, la situació esdevé més complicada, ja que subsisteix l'energia de mescla. Així, el 1923 Lewis i Randall proposaren un enunciat una mica més general, segons el qual si l'entropia de cada element d'una mescla, quan està en estat cristal·lí, s'anul·la quan la temperatura absoluta tendeix a zero, qualsevol compost tindrà

entropia positiva quan la temperatura tendeix a zero, i l'entropia es podrà anul·lar si la substància és cristal·lina. L'enunciat de Planck tampoc no val si tenim un cristall d'un element però format per diversos isòtops, per als quals subsisteix l'entropia de mescla. Fins i tot en el cas que el cristall sigui isotòpicament pur, poden entrar en joc els graus de llibertat nuclears —com ara el seu spin, cosa que contribueix a l'entropia. Per exemple, en un sistema format per dipòls magnètics en absència de camp magnètic cada estat té la mateixa energia que l'estat que difereixi d'ell per una inversió de tots els dipòls. Per tant, la situació de mínima energia tindrà dos microestats. Aquests efectes són posats de manifest en alguns casos en les diferències entre càlcul calorimètric i càlcul espectromètric de l'entropia, que en alguns gasos donen valors diferents, a causa dels problemes esmentats d'orientacions congelades i entropies de mescla. Ara bé, a temperatures molt baixes l'energia del sistema esdevindrà molt més petita que la barrera d'energia entre aquests dos microestats i, per tant, el sistema, de fet, només estarà en un d'ells.

El 1927 Simon —que havia estat deixeble de Nernst a Berlín i que marxà a Oxford quan els nazis pujaren al poder— va formular el tercer principi de la manera següent: «en el zero absolut, desapareixen les diferències d'entropia entre els estats del sistema entre els quals siguin possibles, en principi, transicions reversibles», i el 1930 el reféu lleugerament substituint la darrera frase per «entre els estats que estan en equilibri tèrmic». La idea d'equilibri tèrmic precisava el domini d'aplicació dintre del qual se satisfia l'enunciat de Nernst i el de Planck, excloent, doncs, sistemes fora de l'equilibri o en equilibri metaestable. D'altra banda, i conscient dels diversos aspectes que poden contribuir a l'entropia, Wilks, el 1961, precisà que la contribució de cada aspecte a l'entropia tendeix a zero quan T tendeix a zero.

El 1959, Falk proposà una nova versió de l'enunciat de Planck del tercer principi, que evitava esmentar la temperatura. L'enunciat diu: «L'energia i l'entropia de qualsevol sistema físic tenen un valor inferior, que podem prendre com a origen. Quan l'energia assoleix el valor mínim, també ho fa l'entropia, però no a la inversa.» Aquest principi implica el de Planck i Nernst, però no a la inversa, ja que l'enunciat de Falk és aplicable, en principi, a sistemes per als quals la temperatura no està definida —o per a sistemes amb temperatures absolutes negatives.

La inaccessibilitat del zero absolut

La termodinàmica té una tradició de formular els seus principis amb enunciats negatius: el primer principi, com la impossibilitat d'aconseguir un mòbil perpetu de primera espècie —una màquina que faci treball sense consum d'energia—, i el segon com la impossibilitat d'aconseguir un mòbil perpetu de segona espècie —és a dir, un que transformi calor en treball amb una sola

font tèrmica. Diversos enunciats del segon principi són ben explícitament negatius: la impossibilitat d'aconseguir una màquina tèrmica que tingui com a únic efecte transferir calor de baixes temperatures a altes temperatures (Clausius), o transformar íntegrament calor en treball (Kelvin), o la impossibilitat de connectar adiabàticament tots els punts entorn d'un estat qualsevol d'equilibri (Carathéodory). Potser fou aquesta tradició la que estimulà a expressar el tercer principi com a impossibilitat d'algun fet físic.

Ja el 1912 Nernst proposà que el tercer principi implica la inaccessibilitat del zero absolut, per molt que teòricament ens hi puguem atansar tant com vulguem. La raó és que qualsevol procés a $T = 0$ és alhora adiabàtic, ja que $S = 0$; per això, com que les corbes adiabàtiques no poden tallar-se, se'n segueix que cap procés adiabàtic iniciat a temperatura diferent de zero no pot dur a una temperatura absoluta final igual a zero. Fowler i Guggenheim (1940) van formular-ho en termes més generals, com «És impossible per qualsevol procediment, per idealitzat que sigui, reduir la temperatura de qualsevol sistema al zero absolut en un nombre finit de passos» i van demostrar, sota certes hipòtesis restrictives —que l'entropia és una funció estrictament creixent de la temperatura, i que dues configuracions poden ser unides a qualsevol temperatura per processos adiabàtics quasiestàtics—, l'equivalència entre l'enunciat de Nernst i la inaccessibilitat del zero absolut.

Des de bon començament —és a dir, ja en la conferència Solvay de 1911, on Nernst i Einstein discutiren aquesta qüestió— hi ha hagut controvèrsies sobre si la inaccessibilitat del zero absolut és una conseqüència del segon principi, més que no pas un principi independent o una conseqüència de l'enunciat de Nernst. Efectivament: el rendiment d'una màquina de Carnot reversible és $1 - (T_2/T_1)$, on T_1 i T_2 són les temperatures absolutes de les fonts calenta i freda, respectivament. Ara bé, el segon principi, en l'enunciat de Kelvin-Planck, afirma que no és possible construir una màquina cíclica que tingui com a únic efecte convertir calor en treball. Segons això, doncs, arribar a $T_2 = 0$ no seria possible, com a conseqüència del segon principi, sense necessitat d'invocar un tercer principi. Ara bé, aquest raonament suposa que sempre és possible tenir una màquina de Carnot reversible —que consta de dues isoterms i dues adiabàtiques—, però segons l'enunciat de Nernst, com que $T = 0$ seria alhora isoterma i adiabàtica, no podria formar part d'una màquina de Carnot, ja que no es podria tallar amb cap altra adiabàtica. Per això, l'argument que dedueix la impossibilitat del zero absolut a partir del segon principi no és correcte.

L'equivalència estricta entre l'enunciat de Nernst i la inaccessibilitat del zero ha estat qüestionada en diverses ocasions. De fet, Landsberg (1956) els considera enunciats independents, que només són equivalents si fem

algunes hipòtesis addicionals —com les ja esmentades en parlar de Fowler i Guggenheim—, hipòtesis que són plausibles, que se satisfan habitualment, però que no se segueixen immediatament dels principis de la termodinàmica. Així, és possible trobar contraexemples teòrics a aquesta equivalència, com ara el gas de Bose-Einstein en el límit termodinàmic, que satisfà el segon principi de la termodinàmica i les formulacions de Nernst i de Planck del tercer principi, però que d'entrada permetria arribar al zero absolut, mitjançant una compressió del sistema a pressió finita (Wheeler, 1991). Aquest contraexemple presenta, però, alguns inconvenients subtils, referits a la validesa del límit termodinàmic en les situacions considerades, ja que per a sistemes finits, i per tal que el volum per partícula s'atansi a zero mantenint el caràcter quàntic, caldria que la grandària del recipient continués sent més petita que la longitud d'ona de De Broglie. Aquestes discussions es poden llegir detalladament a Wheeler (1991).

En alguna ocasió s'ha suggerit que l'anul·lació de les calors específiques en el zero absolut podria ser un enunciat alternatiu del tercer principi (Yan i Chen, 1988), és a dir, que no tan sols aquesta anul·lació pot ser deduïda del teorema de Nernst, sinó que la implicació recíproca també és vàlida, sense invocar la inaccessibilitat del zero absolut, però per poder demostrar aquesta equivalència es fan algunes hipòtesis addicionals que no són universals, de manera que hi ha contraexemples a aquesta equivalència, en què malgrat que la calor específica tendeix a zero, l'entropia no tendeix a un valor constant (Landsberg, 1989).

Baixes temperatures

L'interès del tercer principi no està limitat a les reaccions químiques i a les calors específiques: se'n poden treure moltes altres conclusions, que anaren adquirint un interès creixent a mesura que l'estudi de les baixes temperatures s'anà eixamplant (Domb, 1995; Griffiths, 1970). L'esquema teòric per aconseguir-ho són, habitualment, les relacions de Maxwell entre les derivades segones dels potencials termodinàmics, que vinculen les derivades de diverses magnituds respecte de la temperatura amb les de l'entropia respecte d'altres variables. Com que a $T = 0$ les derivades de l'entropia són nul·les, se'n segueix que les altres magnituds són també nul·les. Dos exemples concrets són l'anul·lació del coeficient de compressibilitat a temperatura constant i el del coeficient de dilatació tèrmica a pressió constant, ja que $(dV/dT)_p = (dS/dp)_T$ i $(dp/dT)_V = -(dS/dV)_T$.

Un altre camp d'estudis en baixes temperatures és l'estudi de les propietats magnètiques dels sòlids; en aquest cas, el tercer principi implica que la susceptibilitat magnètica —la derivada de la imantació respecte del camp magnètic aplicat— es fa independent de la temperatura a prop del zero absolut, un comportament que

ha estat comprovat experimentalment. Una altra conseqüència és l'anul·lació del coeficient de Peltier en el zero absolut —coeficient que relaciona la calor absorbida o cedida en la soldadura entre dos metalls i la intensitat del corrent que la travessa.

El tercer principi es refereix al comportament de magnituds de la termodinàmica de l'equilibri —tret del cas de l'efecte Peltier. El fet que aquest comportament posés de manifest característiques quàntiques fou un impuls considerable per a la física de baixes temperatures, que tenia, d'altra banda, els seus propis reptes: liquidar i solidificar l'heli, l'únic gas que, a les acaballes del segle XIX, s'havia resistit a aquestes operacions. Kammerling Onnes, a Leiden, fou el primer a liquidar-lo, el 1908, i a donar un impuls decisiu a la física de baixes temperatures. El tercer principi també resulta rellevant en aquest camp, ja que fa prediccions sobre el comportament de la corba de separació de les fases sòlida i líquida en el diagrama pressió-temperatura: el pendent de la corba s'ha d'anul·lar quan la temperatura absoluta tendeix a zero, ja que $dP/dT = \Delta S/\Delta V$, i ΔV és diferent de zero. Ho comprovaren experimentalment Simon i Swenson el 1950. Berman i Simon ho comprovaren també per a dues fases sòlides, l'equilibri entre diamant i grafit, el 1955. A més, el tercer principi implica que la tensió superficial esdevé independent de la temperatura a prop del zero absolut, com fou provat per a l'heli per Zinov'eva el 1955.

L'aportació més sorprenent de Kammerling Onnes i el seu equip fou el descobriment de la superconductivitat, el 1911. El comportament de la calor específica a baixes temperatures posà de manifest una fenomenologia inexplicable sense la mecànica quàntica, i el mateix passa amb la conductivitat elèctrica, però d'una manera encara més sorprenent, ja que no tendeix a zero de forma contínua, sinó que s'anul·la bruscament a una temperatura donada. Les explicacions quàntiques per a l'anul·lació de la calor específica no són suficients per comprendre aquesta transició brusca: calgué que passessin gairebé quaranta anys des d'aquest descobriment fins a la formulació de la teoria de Bardeen, Cooper i Schrieffer, el 1957. El tercer principi també aporta informació en alguns detalls de la superconductivitat, ja que implica l'anul·lació del pendent del camp magnètic crític en funció de la temperatura quan aquesta tendeix a zero, comportament comprovat per primera vegada per Misener el 1940.

Les novetats de les baixes temperatures no acabaven aquí. El 1924, Kammerling Onnes observà un màxim en la densitat de l'heli líquid, a 2,2 K, i un gran creixement de la calor específica, però no arribà a aprofundir en aquest fenomen, que li va resultar massa sorprenent, i va creure que la calor específica hauria de tendir a zero, en lloc de créixer —va pensar que els aparells de mesura no anaven prou bé i es proposà de repetir els

experiments, però no ho arribà a dur a terme. Ho féu el seu successor, Keesom, que trobà la forma en λ de la calor específica en funció de la temperatura prop d'aquest punt, que esdevingué un nucli de curiositat dels científics. El 1937, Kapitza descobrí la superfluïdesa, un altre fenomen quàntic, en l'explicació temptativa del qual van ser aplicades per primera vegada les idees de la condensació de Bose-Einstein. En efecte, London, l'any 1938, va suposar que tot i tractar-se d'un líquid en lloc d'un gas ideal, la condensació de Bose-Einstein —considerada fins llavors una simple curiositat matemàtica, fins i tot pel mateix Einstein, o fins i tot un error d'Einstein, per part d'Uhlenbeck— podria estar relacionada amb el fenomen, ja que la temperatura de condensació predita per la teoria, uns 3,09 K, era propera al valor observat, 2,19 K, discrepància que no hauria de sorprendre, ja que, a diferència del que passa en el gas ideal estudiat per Einstein, els àtoms interaccionen entre ells. La convicció, per primer cop, que la condensació de Bose-Einstein podia tenir realitat física féu que aconseguir-la a baixes temperatures esdevingués un objectiu dels investigadors, cosa que tardà encara uns seixanta anys. El 1995, Wieman i el seu equip obtingueren aquesta condensació en un vapor molt diluït d'àtoms de rubidi a temperatures de l'ordre de les desenes de nanokelvins.

Problemes oberts

En diverses ocasions s'ha posat en dubte que el tercer principi tingui una rellevància comparable amb la dels altres tres, ja que sembla que afecta tan sols un domini molt particular de la física, sense incidència en la vida quotidiana. Respecte d'això, convé fer algunes precisions, una de les quals és que l'especificació de l'entropia de referència —relacionada amb el tercer principi— té un paper en les reaccions químiques a temperatura ambient, i les reaccions químiques afecten la nostra vida —per tant, el tercer principi no és completament aliè. En segon lloc, des del punt de vista lògic el tercer principi especifica el comportament en la frontera de la zona accessible pel sistema en l'espai de fases, en particular, permet de saber si els estats continguts en aquesta hipersuperfície són accessibles adiabàticament i reversibles des dels estats de l'hipervolum d'estats accessibles. En tercer lloc, la importància del tercer principi s'incrementa a mesura que ens atanem a temperatures molt baixes, on les seves prediccions es fan evidents. L'activitat en aquest camp ha esdevingut tan intensa —tècniques de refredament làser i d'evaporació magnètica, superfluïdesa de l'heli 3, condensació de Bose-Einstein, etc.— que caldria un article sencer per donar-ne una visió prou detallada. Aquests estudis no aporten novetats especials al tercer principi: en corroboren les prediccions, però busquen detalls més concrets i explícits dels que podria aportar un principi de la termodinàmica, la naturale-

sa del qual és sempre molt general. De totes maneres, saber si el desenvolupament de nous mètodes de refredament podrien portar al zero absolut —és a dir, podrien caure fora de l'àmbit de les restriccions addicionals que s'utilitzen per deduir la inaccessibilitat del zero a partir del teorema de Nernst— és encara una qüestió oberta, que toca de ple un dels enunciats del tercer principi.

Un camp en el qual el tercer principi ha suscitat discussió és en el supòsit que els sistemes es trobin en estats metaestables, com ara els vidres. En aquest cas, el sistema queda reduït a uns quants microestats, i la seva entropia no és estrictament nul·la. Tot i això, els canvis en el sistema són tan lents que a efectes pràctics es fa difícil distingir-los d'estats d'equilibri. Una de les qüestions que sovint s'ha debatut, en aquest context, és el que s'anomena *paradoxa de Kauzmann*. Com que els líquids subrefredats tenen una calor específica superior a la dels cristalls, se'n seguiria, per extrapolació, que l'entropia del líquid subrefredat i la dels cristall esdevindrien iguals a una temperatura superior al zero absolut (temperatura de Kaufmann) per sota de la qual l'entropia del líquid subrefredat seria negativa, en oposició a la tercera llei. Estudis més detallats han posat de manifest que aquesta situació no s'arribaria a produir en la pràctica (Stillinger et al., 2001). Actualment, l'estudi de paisatges d'energia complexos —vidres, vidres de spin, proteïnes— rep molta atenció: en ells, hi ha molts estats metaestables i molts microestats d'energia igual o propera a la mínima,

situacions en què el tercer principi en la versió de Planck ha de ser emprat amb discerniment i precaucions.

Un altre camp on es podrien esperar noves visions sobre el tercer principi seria el dels sistemes en estat estacionari fora de l'equilibri. Per exemple, la presència d'un flux de calor a través del sistema sembla reduir la seva temperatura absoluta i alguns càlculs teòrics indiquen que, per a temperatura d'equilibri local diferent de zero però fluxos de calor prou elevats, la temperatura absoluta efectiva tendeix a zero i la calor específica també tendeix a zero (Camacho, 1995). D'altra banda, Fröhlich proposà un model d'oscil·ladors no lineals que exhibeix una condensació anàloga a la de Bose-Einstein com a resultat no pas de reduir la temperatura sinó d'augmentar el flux d'energia comunicat al sistema (Fröhlich, 1968). Fins a quin punt es pot aplicar el tercer principi a aquesta mena de situacions estacionàries allunyades de l'equilibri? Per saber-ho, caldria conèixer el comportament de l'entropia en aquestes condicions, cosa que encara és un problema obert.

Agraïments

Agraeixo al professor Alfred Molina la seva invitació a escriure aquest article, i al professor José Casas-Vázquez comentaris i suggeriments de gran utilitat. També em plau agrair el suport econòmic a la nostra recerca de la Direcció General de Recerca (2005 SGR 00087) i del Ministeri d'Educació i Ciència (2003 BFM 06033).

Bibliografia

- BOLTZMANN, L., Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht, *Sitzung. Konigl. Akad. Wissen. Wien, Math. Naturwiss. Kl.*, **63**, 679–711 (1871).
- BOLTZMANN, L., Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen, *Sitzung. Konigl. Akad. Wissen. Wien, Math. Naturwiss. Kl.*, **66**, 275–370 (1872).
- BORN, M., VON KÁRMÁN, TH., Zur Theorie der spezifischen Wärme, *Physikal. Zeitschr.*, **13**, 297–309 (1913).
- BRUSH, S. G., *Statistical physics and the atomic theory of matter, from Boyle and Newton to Landau and Onsager*, Princeton University Press (Princeton, 1983).
- CAMACHO, J., Third law of thermodynamics in the presence of a heat flux, *Phys. Rev. E*, **51**, 200–225 (1995).
- CARNOT, S., CLAUSIUS, R., KELVIN, L., *Escrips fundacionals del segon principi de la termodinàmica*, (pròleg, traducció i notes de D. Jou), Clàssics de la Ciència, Institut d'Estudis Catalans/Editorial Pòrtic/Eumo editorial, Barcelona, 1999.
- CRIBADO-SANCHO, M., *Los principios de la termodinámica*, UNED (Madrid, 1994).
- DEBYE, P. J. W., Zur Theorie der spezifischen Wärmen, *Annalen Phys.*, **39**, 789–838 (1912).
- DOMB, C., Thermodynamics and statistical mechanics (in equilibrium) a BROWN, L. M., PAIS, A., PIPPARD, B. (ed.), *Twentieth century physics*, **1**, 521–584, Institute of Physics Publishing (Bristol, 1995).

- EINSTEIN, A., Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme, *Annalen Phys.*, **22**, 180–190 (1907).
- EINSTEIN, A., Quantentheorie des einatomigen idealen Gases, *Sitzung. Akad. Wissensch.*, Berlin, 261–267 (1924) i 3–14 (1925).
- FALK, G., Third law of thermodynamics, *Phys. Rev.*, **115**, 249–253 (1959).
- FOWLER, R. H., GUGGENHEIM, P., *Statistical thermodynamics*, Cambridge University Press (Cambridge, 1940).
- FRÖHLICH, H., Long-range coherence and energy storage in biological systems, *Int. J. Quantum Chem.*, **2**, 641–649 (1968).
- GIBBS, J. W., On the equilibrium of heterogeneous substances, *Transactions Connecticutt Academy*, **2**, 309–330 (1876).
- GRIFFITHS, H. B., *A Critical Review of Thermodynamics*, «The third law in statistical mechanics», Stuart, E. B., Gal-Or, B. i Brainard, A. J. Mono Book Corp. (Baltimore, 1970).
- HAASE, R., JOST, W., 50 Jahre Nerntscher Wärmesatz, *Naturwiss.*, **43**, 481–486 (1956).
- KUHN T. S., *La teoría del cuerpo negro y la discontinuidad cuántica, 1894–1912*, Alianza Editorial (Madrid, 1980).
- LANDSBERG, P. T., Foundations of thermodynamics, *Rev. Mod. Phys.*, **28**, 363–392 (1956).
- LANDSBERG, P. T., What is the third law of thermodynamics trying to tell us?, *Am. J. Phys.*, **65**, 269–270 (1997).
- LANDSBERG, P. T., A comment on Nernst theorem, *J. Phys. A*, **22**, 139–141 (1989).
- MOORE, W., *Schrödinger. Life and thought*, Cambridge University Press (Cambridge, 1989).
- NAVARRO VEGUILLAS, L., *Einstein, profeta y hereje*, Tusquets (Barcelona, 1990).
- NERNST, W., Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischer Messungen, *Nachricht. Königl. Gesell. Wissensch. Göttingen, Math. Phys. Kl.*, **1**, 1–39 (1906).
- NERNST, W., Zur theorie der spezifischen Wärme und über die Anwendung der Lehre von den Energiequanten auf physikalisch-chemische Fragen überhaupt, *Zeit. Elektrochem.*, **17**, 265–275 (1911).
- NERNST, W., Über die Anwendung des neuen Wärmesatzes auf Gase, *Zeit. Elektrochem.*, **20**, 357–360 (1914).
- NERNST, W., *Die theoretische und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes*, (Ed. Knapp, Halle, 1918) (la segona edició fou traduïda a l'anglès el 1926, amb el títol *The new heat theorem*, Methuen, Londres, reimprès a Dover, New York, 1969).
- NERNST, W., LINDEMANN, F. A., Spezifische Wärme und Quantentheorie, *Zet. Elektrochem.*, **17**, 817–827 (1911).
- PAIS, A., *Subtle is the Lord... The science and life of Albert Einstein*, Oxford University Press (Oxford, 1982).
- PLANCK, M., *Vorlesungen über Thermodynamik*, (3rd ed), Ed. Von Viet (Leipzig, 1911).
- STILLINGER, F. H., DEBENEDETTI, P. G., TRUSKETT, T. M., The “Kauzmann paradox” revisited, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11809–11816 (2001).
- WHEELER, J. C., Non-equivalence of the Nernst-Simon and unattainability statements of the third law of thermodynamics, *Phys. Rev. A*, **43**, 5289–5295 (1991) (addendum a *Phys. Rev. A*, **45** 2637–2640 (1992)).
- WILKS, J., *The third law of thermodynamics*, Oxford University Press (Oxford, 1961).
- YAN, Z., CHEN, J., An equivalent theorem of the Nernst theorem, *J. Phys. A*, **21**, L707–709 (1988).